

⑫ 公開特許公報(A) 平4-145192

⑬ Int. Cl.⁸ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)5月19日
 C 09 K 11/06 Z 6917-4H
 H 05 B 33/22 8815-3K
 // C 08 G 61/02 NLF 8215-4J
 61/12 NLJ 8215-4J
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子

⑯ 特 願 平2-267870

⑰ 出 願 平2(1990)10月4日

⑱ 発 明 者 家 近 泰 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 中 野 強 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 野 口 公 信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 大 西 敏 博 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 諸石 光 薫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層および電荷輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、電荷輸送層と電極の間に、一般式(1)



(Arは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、Bは-CH=CH-基または-NH-基を示す。)

で表される繰り返し単位を有する導電性高分子の層を設けてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、詳しくは、発光効率、発光輝度、発光の均一性が改良された有機エレクトロ

ルミネッセンス素子に関するものである。

〔従来の技術〕

有機蛍光材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子という)は、無機EL素子に比べ、駆動電圧が低くて輝度が高く、種々の色の発光も容易に得ることができるという特長があり、多くの試みが報告されてきた。しかしながら、電極から有機物発光層へ電荷を注入しにくいために低輝度であった。これを解決するためにTangらは、有機物発光層と電子写真の感光体等に用いられていた有機物正孔輸送材料とを積層した2層構造を作製し、高効率、高輝度のEL素子を実現させた(特開昭59-194393号公報)。さらに、その後、有機物電子輸送材料と有機物正孔輸送材料で有機物発光層を挟み込んだ3層構造の素子(ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.) 27, L269(1988))が試みられており、また発光層に種々の色素をドーピングすることによりいろいろな発光色を有するEL素子が作製されている(ジャーナル・

オブ・アブライド・フィジックス(J. Appl. Phys.) 第65巻、3610頁(1989年)]。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これまで報告されてきた有機EL素子は高輝度ではあるが、他の発光素子に比べて電力あたりの発光輝度、発光効率が低いという問題がある。この問題を解決するためには電極からの電荷の注入効率を向上させ、高い輝度を低い駆動電圧で実現する必要がある。また、表示素子としては大面積にわたり均一に発光させなければならない。しかし、有機EL素子を構成する有機薄膜層の膜厚は1000Å程度で非常に薄く、基板の凹凸、電極の不均一性などに起因すると思われる発光のムラが発生し易いという問題がある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、スピニング法やキャスト法等によって簡単に薄膜化が可能であるとの知見から、導電性高分子薄膜を使用したとする有機EL素子について鋭意検討の結果、発光層と電荷輸送層からなる有機EL素子の電荷輸送層

と電極の間に導電性高分子層設けることにより、発光効率および輝度が顕著に向上することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層および電荷輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、電荷輸送層と電極の間に、一般式(1)



(Arは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、Bは $-CH=CH-$ 基または $-NH-$ 基を示す。)

で表される繰り返し単位を有する導電性高分子の層を設けてなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

以下、本発明によるEL素子について詳細に説明する。

本発明に用いる一般式(1)に示す導電性高分子は、芳香環と結合基が交互に結合した高分子である。

導電性高分子の合成法としては特に限定されないが、一般式(1)の導電性高分子の中でBがビニレン基のポリアリレンビニレン系ポリマー場合は、十分な性能を確保するため比較的共役鎖長の長いものが必要であるので、例えば特開平1-254734号、特開平1-9221号、特開昭63-159429号、特開平1-254734号、特開昭64-79217号公報等に記載の高分子中間体を経由する方法(以下高分子スルホニウム塩分解法と総称する。)、特開昭59-199746号公報に記載の脱ハロゲン化法等を用いることが好ましい。

高分子スルホニウム塩分解法では側鎖にスルホニウム塩を有する高分子中間体、あるいはそれをアルコール溶媒と反応させて得られる、アルコキシ基を側鎖に有する高分子中間体を熱処理することにより一般式(1)に示される導電性高分子を得ることができる。

脱ハロゲン化法では一般式(2)



(Arは上記と同様なものを意味し、 X_1 はハロゲ

ンを表す。)で示されるジハロゲン化合物を溶液中でt-ブトキシカリウム等のアルカリにより縮合することにより導電性高分子を得ることができる。

一般式(1)のArは炭素数6以上の芳香族炭化水素または炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素である。具体的にはArが芳香族炭化水素基では、炭素数6以上の無置換芳香族炭化水素基、または核置換芳香族炭化水素基である。無置換芳香族炭化水素基では、p-フェニレン、o-フェニレン、2,6-ナフタレンジイル、5,10-アントラセンジイルが例示され、好ましくはp-フェニレンである。核置換芳香族炭化水素基としては炭素数1~22の炭化水素基または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2個核置換したものが好適に用いられる。置換基である炭素数1~22の炭化水素基置換基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、オクタデシル基などが例示され、また、炭素数1~22のアルコキシ基としてはメトキシ、エ

トキシ、プロピルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ラウリルオキシ、オクタデシルオキシ基等が例示される。核置換芳香族基については、より具体的にはモノメチル-p-フェニレン、モノメトキシ-p-フェニレン、2,5-ジメチル-p-フェニレン、2,5-ジメトキシ-p-フェニレン、モノエチル-p-フェニレン、2,5-ジエチル-p-フェニレン、モノブチル-p-フェニレン、モノブトキシ-p-フェニレン、モノブチル-p-フェニレン、2,5-ジブトキシ-p-フェニレン、2,5-ジヘプチル-p-フェニレン、2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレン、2,5-ジオクチル-p-フェニレン、2,5-ジオクトキシ-p-フェニレン、2,5-ジラウリル-p-フェニレン、2,5-ジラウリルオキシ-p-フェニレン、2,5-ジステアリル-p-フェニレン、2,5-ジステアリルオキシ-p-フェニレン等が例示される。好ましくは、2,5-ジメトキシ-p-フェニレン、2,5-ジエトキ

シ-p-フェニレン、2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンである。

また、炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基及びその核置換体としては2,5-チエニレン、2,5-フランジイル、2,5-ピロールジイル及びそれらの3位および/あるいは4位への置換体が例示される。好ましくは、2,5-チエニレン及び炭素数が1~22の3-アルキル-2,5-チエニレン、または炭素数1~22の3-アルコキシ-2,5-チエニレンである。具体的には3-メチル-2,5-チエニレン、3-エトキシ-2,5-チエニレン、3-アセチル-2,5-チエニレン、3,4-ジメチル-2,5-チエニレン、3,4-ジエトキシ-2,5-チエニレンなどが例示される。好ましくは2,5-チエニレンである。

上記の高分子中間体または導電性高分子をスピンコート法、キャスト法などの方法で均一に薄膜化するには、その分子量は十分高いことが必要である。重合度は5以上であり、より好ましくは、重合度10~50000である。具体的にはゲルパーミ

エションクロマトグラフィーによる分子量測定において分子量2800の標準ポリスチレンに相当する溶媒溶出位置以前に溶出する高分子量を有するものが効果的である。

高分子中間体の場合は、その高分子中間体の溶液を後述の薄膜化法で薄膜化し、ついで側鎖を公知の方法で脱離して共役系を有する導電性高分子に転換させる方法が好ましい。

また、本発明に使用の導電性高分子のうちで、Bが-NH-基の場合は、アニリンまたはアニリン誘導体を公知の方法で電解酸化重合あるいは化学酸化重合することにより得られるポリアニリンおよびその誘導体が好ましい。ポリアニリンおよびその誘導体を溶媒に溶解させるには、重合後、アルカリ溶液で処理することが好ましい。アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、ヒドラジンなどが用いることができる。

使用するポリアニリンおよびその誘導体の重合度は極限粘度〔 η 〕で0.1dl/g以上(N-メチル-

2-ピロリドン、30℃)が好ましい。

これらの導電性高分子は、硫酸、ヨウ素、塩化第一鉄などの不純物をドーブすることにより電気伝導度が増加することが知られているが、一方電気伝導度が増加した状態では可視部での吸収係数も増加し、光学透過率が著しく減少して透明性を失うことが知られている。したがって、導電性高分子側から発光を取り出す場合、ドーブしないことが望ましい。吸収スペクトルと電気伝導度は相関しているため、電気伝導度が0.1S/cm以下であることが好ましい。

第1図に示した本発明のEL素子の構造の一例を用いてより具体的に説明する。ガラス、透明プラスチック等の透明基板1の上に透明電極2を形成する。電極の材料としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキシド(ITO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

次いでこの上に導電性高分子層3を形成する。導電性高分子が前者のポリアリレンビニレン系ポリマーである場合はその高分子中間体の溶液、あるいは可溶性のポリアリレンビニレン系ポリマーの溶液を、後者のポリアニリン系ポリマーの場合はその溶液を電極上にスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等を用いて薄膜化する。また、導電性高分子の場合は蒸着法により薄膜化することもできる。

膜厚としては5Å～10μm、電流密度を上げて発光効率を上げるために好ましくは10Å～1μmである。より好ましくは20～2000Åの範囲である。

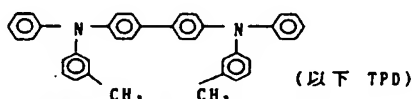
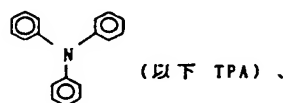
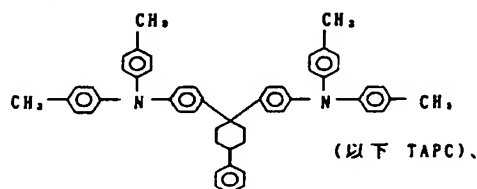
なお、高分子中間体を薄膜化した場合は、その後熱処理等を行って導電性高分子に変換させる。

次いで導電性高分子層3の上に電荷輸送層4、さらにその上に発光層5を形成する。

発光層および電荷輸送層用の材料としては特に限定されず、例えば特開昭57-51781、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のもの

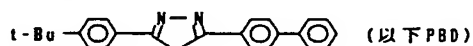
が使用可能である。例えば発光層としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体などが挙げられる。

図で示した構造では電荷輸送層は正孔輸送性を示す材料を用いる必要がある。正孔輸送層用材料としては、



などの芳香族アミン系材料があげられる。

なお、有機EL素子の構造としては、図に示した(陽極/導電性高分子層/電荷輸送層/発光層/陰極)の構造以外に、発光層と陰極の間に電子輸送層を有する、いわゆるサンドイッチ構造の組み合わせの構造をとることもできる。この場合の電子輸送層の材料としては、



などが例示される。

これらの電荷輸送層4及び発光層5の成膜方法については真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法などがある。なお、広い面積に均一な薄膜を成膜するという点では、蒸着法が制御性に優れており好ましい。

これらの電荷輸送層4および発光層5の膜厚は少なくともピンホールが発生しないような膜厚である必要がある反面、あまり厚いと逆に素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって電荷輸送層および発光層についての膜厚は5Å～10μmであり、好ましくは10Å～1μm、さらに好ましくは50～2000Åである。

次いで、発光層5の上に電極6を設けるが、この電極は電子注入陰極となる。その材料としてはAl、In、Mg、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、グラファイト薄膜等のイオン化エネルギーの小さい材料が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

このようにして本発明の有機EL素子を製造することができる。

〔発明の効果〕

本発明のEL素子は導電性高分子層を設けることにより、従来のものに比較して、発光効率および最高輝度が向上し、より発光の均一化が図れる。

導電性高分子層と他の電荷輸送層を併用するこ

との作用の機構については不明であるが、電極から発光層への電荷移動において、導電性高分子層と発光層間の正孔に対するポテンシャル障壁を低下させる働きがあるのではないかと推測される。

本発明によるEL素子によれば、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好適に使用される。

〔実施例〕

以下に実施例により、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって何ら制限されるものではない。

実施例 1

特開平1-9221号公報に記載の方法に従い、2,5-チエニレンジスルホニウムブロミドをアルカリで重合し、メタノールと反応させてポリ-2,5-チエニレンビニレン(PTV)の中間体であるポリ-2,5-チエニレン-メトキシエチレンを得た。アセトン中にて超音波洗浄した市販のITO/ガラス基板に、得られたPTV中間体のDMF溶液を回転数2000rpmのスピンコーティング法により

500Åの厚みで塗布した。その後、真空中で200℃、2時間熱処理した。熱処理することによりPTV中間体の膜厚は300Åに減少していた。ここで、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1100cm⁻¹の中間体特有の吸収ピークがなくなっていたことから、PTV構造を確認した。

次いでその上に順次電荷輸送材料としてTPD、発光材料としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alq₃という)および電極としてインジウムを蒸着法によって、それぞれ1140Å、1040Å、6400Åの膜厚に成膜した。これらの各層の蒸着に際しては、真空を破ることなく連続して行った。蒸着のときの真空度は3×10⁻⁶Torr以下であった。この素子に電圧28Vを印加したところ電流密度208mA/cm²の電流が流れ、輝度3992cd/m²の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。また、倍率×8の実体顕微鏡で観察したところ、発光は素子全体にわたり均一であった。この素子の特性等を測定した結果を第1表に示す。

実施例 2

特開昭59-199746号公報に記載の方法に従い、ポリ-p-フェニレンビニレン(PPV)の中間体を得た。これを使用した以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この素子に電圧35Vを印加したところ、電流密度190mA/cm²の電流が流れ、輝度3395cd/m²の緑色のEL発光が観察された。実施例1と同様に発光状態を観察した結果及びこの素子の特性等を測定した結果を第1表に示す。

実施例 3

実施例2で製造したPPV中間体を実施例1のPTV中間体中に23重量%で混合し、実施例1の導電性高分子膜の作製方法と同様にして、ITO/ガラス基板上にPTV・PPVの混合膜を成膜した。次にこうして作成した導電性高分子膜上にTPD、Alq₃、インジウムを実施例1と同様にして蒸着してEL素子を作成した。

作製した素子に電圧25Vを印加したところ、208mA/cm²の電流密度で、輝度4606cd/m²の発光

が観察された。実施例1と同様に発光状態を観察した結果、及びこの素子の特性等を測定した結果を第1表に示す。

実施例 4

モレキュラー・クリスタルズ・リキッド・クリスタルズ(Mol. Cryst. Liq. Cryst.) パートE, 119, 173~180頁(1985年)に記載の方法に従い、過硫酸アンモニウムを酸化剤としてアニリンを化学酸化重合し、ポリアニリン(以下PANという)を得た。その後、水酸化ナトリウム水溶液処理、洗浄、乾燥し、DMFに溶解させた。ITO/ガラス基板上に、PANのDMF溶液を回転数2000rpmのスピンコーティング法により130Åの厚みで塗布した。その後、真空中、60℃で2時間乾燥した。さらに、その上に実施例1と同様にしてTPD、Alq₃、インジウムを真空蒸着により積層し、EL素子を作製した。

作製した素子に、電圧35Vを印加したところ、200mA/cm²の電流密度で、輝度4818cd/m²の緑色の発光が確認された。実施例1と同様に発光状

態を観察した結果、及びこの素子の特性等を測定した結果を第1表に示す。

比較例1

導電性高分子層を設けない以外は実施例1と同様にしてEL素子を作成した。作製した素子に、電圧27Vを印加したところ、 $185\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、輝度 $3022\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光が確認された。実施例1と同様に発光状態を観察した結果、及びこの素子の特性等を測定した結果を第1表に示す。

第 1 表

実験例	導電性高分子層 〔層厚み (Å)〕	100cd/m ² での 電圧 (V)	100cd/m ² での発光 効率 (lm/W)	最高輝度 (cd/m ²)	発光の均一性
実施例1	PTV (300)	16.0	0.381	3992	B
実施例2	PPV (120)	21.2	0.260	3395	C
実施例3	PTV・PPV (70)	13.2	0.513	4606	B
実施例4	PAn (100)	21.3	0.352	4818	A
比較例1	なし	17.7	0.254	3022	D

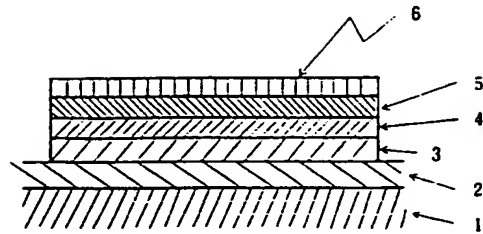
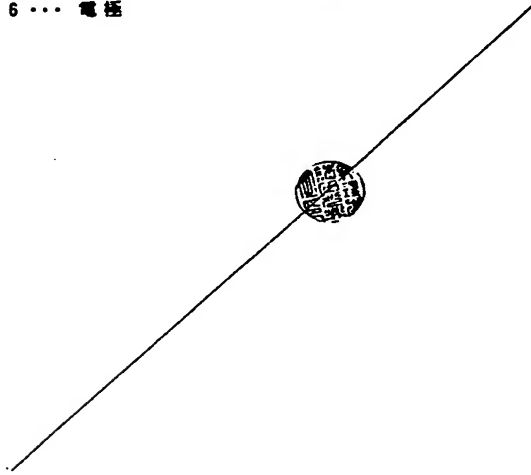
A : 全面が光り、不均一性が認められない。 B : 全面が光るが、若干不均一性が認められる。

C : 殆ど全面光るが、発光輝度に強弱の斑がある。 D : 斑に光る部分があるが、暗い部分が多い。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明における有機EL素子の一実施例の概念的な断面構造を表す。

1・・・透明基板、2・・・透明電極、3・・・導電性高分子層、4・・・電荷輸送層、5・・・発光層、6・・・電極



第 1 図

